

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-321232

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
H01G 9/058
H01G 9/025
H01G 9/028
H01M 4/62
H01M 10/40
// G02F 1/155

(21)Application number : 09-126093

(71)Applicant : FUJIKURA LTD

(22)Date of filing : 15.05.1997

(72)Inventor : MATSUI HIROSHI
IMAI TAKAYUKI
EDO TAKASHI

(54) ELECTRODE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode composition excellent heavy current characteristic without losing the property of high energy density of a disulfide compound by mixing the disulfide compound, conductive carbon powder, and a benzimidazole derivative to an ion conductive polymer in specified ratios.

SOLUTION: This electrode composition is obtained by mixing 50-350 pts.wt. of a disulfide compound, 10-120 pts.wt. of a conductive carbon powder, and 10-180 pts.wt. of a benzimidazole derivative to 100 pts.wt. of an ion conductive polymer. As the ion conductive polymer, a polymer such as polyethylene oxide is given. As the disulfide compound, 2,5-dimercapto-1,3,4thiadiazole or the like is given. As the conductive carbon powder, acetylene black is preferably used. As the benzimidazole derivative, 2-aminobenzimidazole is given.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 3 2 1 2 3 2

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 2 月 4 日

| (51) Int. Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|--------|------------|--------|
| H01M 4/60 | | | H01M 4/60 | |
| H01G 9/058 | | | 4/62 | Z |
| 9/025 | | | 10/40 | Z |
| 9/028 | | | G02F 1/155 | |
| H01M 4/62 | | | H01G 9/00 | 301 A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平 9 - 1 2 6 0 9 3

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 5 月 1 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 1 8 6

株式会社フジクラ

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 松井 浩志

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 今井 隆之

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(72) 発明者 江戸 崇司

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会
社フジクラ内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 電極組成物

(57) 【要約】

【課題】 ジスルフィド系化合物の高エネルギー密度と
いう性質を失わず、大電流特性に優れた電極組成物を得
る。

【解決手段】 イオン伝導性高分子 1 0 0 重量部に対し
て、ジスルフィド系化合物 5 0 ~ 3 5 0 重量部、導電性
炭素粉末 1 0 ~ 1 2 0 重量部を配合したものに、ベンズ
イミダゾール誘導体、またはベンゾチアゾール誘導体 1
0 ~ 1 8 0 重量部を、もしくはアクリジン誘導体 1 5 ~
1 8 0 重量部を配合をした電極組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イオン伝導性高分子 100 重量部に対して、ジスルフィド系化合物 50～350 重量部、導電性炭素粉末 10～120 重量部、ベンズイミダゾール誘導体を 10～180 重量部を配合したことを特徴とする電極組成物。

【請求項 2】 イオン伝導性高分子 100 重量部に対して、ジスルフィド系化合物 50～350 重量部、導電性炭素粉末 10～120 重量部、ベンゾチアゾール誘導体を 10～180 重量部を配合したことを特徴とする電極組成物。

【請求項 3】 イオン伝導性高分子 100 重量部に対して、ジスルフィド系化合物 50～350 重量部、導電性炭素粉末 10～120 重量部、アクリジン誘導体を 15～180 重量部を配合したことを特徴とする電極組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2 次電池、コンデンサー、エレクトロクロミクスディスプレイなどのデバイスなどに用いられ、高いエネルギー密度を有し、大電流特性に優れた電極組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】チオール基（-SH、S は硫黄を示す）、またはチオラート基（-SM、M は一価の金属を示す）を有する化合物は、酸化により、チオール基、チオラート基が、プロトンまたは金属イオンを放出して、他の分子との間にあるいはその分子内にジスルフィド結合（-SS-）を形成し、ジスルフィド基を有する化合物となる。また、この化合物は、還元により、ジスルフィド結合が解裂して、再度チオール基、チオラート基を有する化合物に戻る。このような酸化還元反応を起こし得る化合物、すなわち分子内に少なくとも、チオール基、チオラート基、またはジスルフィド基を有する化合物（以下、ジスルフィド系化合物と略記）は、高エネルギー密度が期待できる化合物として注目されている。このようなジスルフィド系化合物を正極活性物質として用いた 2 次電池が、米国特許第 4,833,048 号において提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ジスルフィド系化合物を用いた電池用電極においては、電極上における酸化還元反応の速度が遅いことや、一般的に絶縁体であることなど、電極としての欠点を有する。そのため、常温においては内部抵抗が高く、大電流放電時の電圧降下が大きく、理論容量から予測されるような高いエネルギー容量は得られない。よって、ジスルフィド系化合物を用いた電極においては、実用に耐え得るような優れた特性は得られていない。このような問題を解決するために、ジスルフィド系化合物をポリアニリンなどの

導電性高分子と複合化した電極組成物などが提案されている（特開平 8-213021 号公報等による）。本発明も、前記問題を解決するためのもので、前述の先行発明とは違う観点から、ジスルフィド系化合物の高エネルギー密度という性質を失わず、大電流特性に優れた電極組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題は、イオン伝導性高分子 100 重量部に対して、ジスルフィド系化合物 50～350 重量部、導電性炭素粉末 10～120 重量部を配合したものに、ベンズイミダゾール誘導体またはベンゾチアゾール誘導体を 10～180 重量部もしくはアクリジン誘導体 15～180 重量部を配合した電極組成物を提供することによって解決できる。

【0005】

【作用】電極組成物の構成成分であるイオン伝導性高分子は、リチウムイオンなどの陽イオンがその内部を動くことによって導電性を示す。本発明の電極組成物においては、放電時にジスルフィド系化合物の還元反応により陰イオンが生じる。このときイオン伝導性高分子内に存在する陽イオンが、前記陰イオンを補償し、電極組成物内に分極が起こらないようにするので、ジスルフィド系化合物の反応がスムーズに進むようになる。

【0006】また、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、およびアクリジン誘導体は、ジスルフィド系化合物との相互作用により、ジスルフィド系化合物の酸化還元反応の速度を改善すると考えられ、このことにより、この反応がスムーズに進み、大電流放電時の電圧降下が少なくなるという効果が得られる。このように、本発明の電極組成物においては、ジスルフィド系化合物に、上記イオン伝導性高分子を配合し、さらにベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、またはアクリジン誘導体を配合するものであるため、ジスルフィド系化合物における酸化還元反応が促進され、常温における内部抵抗も低くなり大電流放電時の電圧降下が少なくなるので、大電流特性に優れたものとなる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の請求項 1 記載の電極組成物は、イオン伝導性高分子 100 重量部に対して、ジスルフィド系化合物 50～350 重量部、導電性炭素粉末 10～120 重量部、ベンズイミダゾール誘導体を 10～180 重量部を配合してなるものである。上記イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリフォスファゼン、ポリシロキサンなどの高分子、もしくはこれらのうち少なくとも 1 種を含む高分子ブレンドに、アルカリ金属塩を添加したものなど

を用いることができる。

【0008】上記アルカリ金属塩は、カチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどが挙げられ、アニオンとしては、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン、テトラフロロホウ酸イオン、ヘキサフロリン酸イオン、ビストリフロロメチルスルフォニルイミドイオンなどが挙げられる。また、上記イオン伝導性高分子に、可塑剤として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド、スルフォランなどの溶媒を配合しても構わない。

【0009】ジスルフィド系化合物としては、米国特許第4,833,048号に述べられている一般式 (R (S)_y)_n、

(式中Rは脂肪族基または芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。)で表される化合物を用いることができる。例えば、2, 5-ジメチルカプトー1, 3, 4-チアアジアゾール (以下、DMcTと略記)、トリアジントリチオールなどが挙げられる。また、これらの化合物のチオール基のプロトンの一部もしくは全部をアルカリ金属塩で置き換えた化合物、またはこの化合物がジスルフィド結合により多量体を形成した化合物、例えばテトラメチルチウラムジスルフィドなどを用いることができる。上記ジスルフィド系化合物は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、50～350重量部の割合で配合するのが望ましい。50重量部未満では、電極組成物のエネルギー容量が低くなって不都合となり、350重量部を越えると電極組成物の大電流特性が損なわれることとなり不都合となる。

【0010】上記導電性炭素粉末としては、アセチレンブラックが、電極組成物に電子伝導性を付与するために好適に用いられる。この導電性炭素粉末は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、10～120重量部の割合で配合されるのが望ましい。10重量部未満では、電極組成物の電子伝導性が不十分のため不都合となり、120重量部を越えると正極膜の可とう性が劣ることとなり不都合となる。

【0011】上記ベンズイミダゾール誘導体としては2-アミノベンズイミダゾール、2-アミノ-1-メチルベンズイミダゾール等が用いられる。このベンズイミダゾール誘導体は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、10～180重量部の割合で配合するのが望ましい。10重量部未満では、ジスルフィド系化合物の活性を上げる効果がなく不都合となり、180重量部を越えるとジスルフィド系化合物の活性を下げることになり不都合となる。

【0012】本発明の請求項2記載の電極組成物は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、ジスルフィド系化合物50～350重量部、導電性炭素粉末10～120重量部、ベンゾチアゾール誘導体を10～180重

量部を配合したことを特徴とするものである。上記イオン伝導性高分子、ジスルフィド系化合物、導電性炭素粉末としては、本発明の請求項1と同様のものが用いられ、それらの配合量についても、本発明の請求項1と同様の割合で配合される。上記ベンゾチアゾール誘導体としては、2-アミノベンゾチアゾール、2-アミノ-4-メトキシベンゾチアゾール等が用いられる。このベンゾチアゾール誘導体は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、10～180重量部の割合で配合するのが望ましい。10重量部未満では、ジスルフィド系化合物の活性を上げる効果がなく不都合となり、180重量部を越えるとジスルフィド系化合物の活性を下げることになり不都合となる。

【0013】本発明の請求項3記載の電極組成物は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、ジスルフィド系化合物50～350重量部、導電性炭素粉末10～120重量部、アクリジン誘導体を15～180重量部を配合したことを特徴とするものである。上記イオン伝導性高分子、ジスルフィド系化合物、導電性炭素粉末としては、本発明の請求項1と同様のものが用いられ、それらの配合量についても、本発明の請求項1と同様の割合で配合されることが望ましい。上記アクリジン誘導体としては、9-アミノアクリジン、2-エトキシ-6, 9-ジアミノアクリジン等が用いられる。このアクリジン誘導体は、イオン伝導性高分子100重量部に対して、15～180重量部の割合で配合されることが望ましい。15重量部未満では、ジスルフィド系化合物の活性を上げる効果がなく不都合となり、180重量部を越えるとジスルフィド系化合物の活性を下げることになり不都合となる。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して詳しく説明する。

(試験例1) 電極組成物の各成分に、イオン伝導性高分子として、ポリフッ化ビニリデン、過塩素酸リチウム、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートを重量比、1:0.6:1.2:1.5の割合で配合したリチウムイオン伝導性高分子複合体を用い、ジスルフィド系化合物として、DMcTのプロトンを置換したものをヨウ素により化学重合して精製したポリDMcTを用い、導電性炭素粉末としてアセチレンブラックを用い、ベンズイミダゾール誘導体として2-アミノベンズイミダゾールを用いた。

【0015】これらの電極組成物の構成成分を、表1に示す割合で配合し、アセトニトリルに分散させ、スラリー溶液を作製した。このスラリー溶液をアルミ箔の集電体上に厚さ180μmとなるように、塗布し乾燥させてアセトニトリルを除去したものを、外径10mmの円形に切り抜き、実施例1～3、比較例1～6の正極を得た。また、前記リチウムイオン伝導性高分子複合体をア

セトニトリルに溶解し、この溶液を厚さ $70\ \mu\text{m}$ となるように、フッ化樹脂板上にキャストし乾燥させてアセトニトリルを除去したものを、外径 $10\ \text{mm}$ の円形に切り抜き、これを電解質兼用のセパレータとした。

【0016】上記実施例 1～3、比較例 1～6 の正極と、セパレータとを用い、負極には、厚さ $100\ \mu\text{m}$ 、外径 $10\ \text{mm}$ のリチウム箔を積層したものを用いて、放電試験用のセルを作製した。これらのセルの作製は、全てアルゴン雰囲気中に行い、セル完成後、リード線を取り出してからプラスチックフィルムを熱融着させることにより密封し、セルが大気と接することがないようにした。前記電極組成物を正極に用いたセルについて、放電容量、大電流放電時の電圧降下について検討した。放電容量については、次のように試験を行った。各セルに、電流 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ にて定電流放電を行い、放電電圧が $2\ \text{V}$ となるまでの時間を測定し、これを放電時

間とした。そして、実施例 1 のセルで得られた放電時間を 1 として、他の実施例および比較例のセルで得られた放電時間をそれぞれ比で表した。

【0017】大電流放電時の電圧降下については、次のように試験を行った。それぞれのセルについて、上記放電容量試験と同様にして定電流放電を行い、電流を $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ としたときのセル電圧を $V_{0.1}$ とし、電流を $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ としたときのセル電圧を $V_{1.0}$ として測定した。このときのセル電圧は電流を流してから 1 分後の値とした。このときの結果を、 $V_{0.1}$ に対する $V_{1.0}$ の比 ($V_{1.0}/V_{0.1}$) で表し、それらの結果を表 1 に示した。この比が大きいほど、電流放電時の電圧降下が少ないと評価される。結果を表 1 に示す。

【0018】

【表 1】

| | リウムイオン 伝導性高分子 複合体 (重量部) | ポリ DMcT (重量部) | アクリル ブラック (重量部) | 2- アミノベン ゾチアゾール (重量部) | 放電容量 | $V_1/V_{0.1}$ |
|------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|------|---------------|
| 実施例1 | 100 | 80 | 40 | 35 | 1.00 | 0.96 |
| 実施例2 | 100 | 200 | 40 | 35 | 1.38 | 0.90 |
| 実施例3 | 100 | 80 | 40 | 60 | 0.97 | 0.92 |
| 比較例1 | 100 | 20 | 40 | 35 | 0.29 | 0.89 |
| 比較例2 | 100 | 400 | 40 | 35 | 1.12 | 0.84 |
| 比較例3 | 100 | 80 | 5 | 35 | 0.44 | 0.61 |
| 比較例4 | 100 | 80 | 150 | 35 | 0.75 | 0.80 |
| 比較例5 | 100 | 80 | 40 | 5 | 0.61 | 0.76 |
| 比較例6 | 100 | 80 | 40 | 200 | 0.90 | 0.85 |

【0019】(試験例 2) 試験例 1 の 2-アミノベンゾイミダゾールに代えて、ベンゾチアゾール誘導体として 2-アミノベンゾチアゾールを用い、構成成分の配合比を表 2 に示す割合にした以外は試験例 1 と同様にして実施例 4～6、比較例 7～12 を得た。これらの電極組成

物を正極に用いたセルについて、試験例 1 と同様に、放電容量、大電流放電時の電圧降下について検討した。結果を表 2 に示す。

【0020】

【表 2】

| | リウムイオン 伝導性高分子 複合体 (重量部) | ポリ DMcT (重量部) | アクリル ブラック (重量部) | 2- アミノベン ゾチアゾール (重量部) | 放電容量 | $V_1/V_{0.1}$ |
|-------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|------|---------------|
| 実施例4 | 100 | 80 | 40 | 40 | 1.00 | 0.96 |
| 実施例5 | 100 | 200 | 40 | 40 | 1.41 | 0.93 |
| 実施例6 | 100 | 80 | 40 | 80 | 1.07 | 0.96 |
| 比較例7 | 100 | 10 | 40 | 40 | 0.15 | 0.90 |
| 比較例8 | 100 | 400 | 40 | 40 | 1.27 | 0.83 |
| 比較例9 | 100 | 80 | 2 | 40 | 0.35 | 0.60 |
| 比較例10 | 100 | 80 | 150 | 40 | 0.70 | 0.88 |
| 比較例11 | 100 | 80 | 40 | 2 | 0.61 | 0.68 |
| 比較例12 | 100 | 80 | 40 | 200 | 0.84 | 0.86 |

【0021】(試験例 3) 試験例 1 の 2-アミノベンゾイミダゾールに代えて、アクリジン誘導体として 9-アミノアクリジンを用い、構成成分の配合比を表 3 に示す割合にした以外は試験例 1 と同様にして実施例 7～9、比較例 13～18 を得た。これらの電極組成物を正極に

用いたセルについて、試験例 1 と同様に、放電容量、大電流放電時の電圧降下について検討した。結果を表 3 に示す。

【0022】

【表 3】

| | リチウムイオン 伝導性高分子 複合体 (重量部) | ポリ DMcT (重量部) | アセチレン ブラック (重量部) | 9-アミノ アクリジン (重量部) | 放電容量 | $V_1/V_{0.1}$ |
|-------|-----------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|------|---------------|
| 実施例7 | 100 | 80 | 40 | 40 | 1.00 | 0.95 |
| 実施例8 | 100 | 200 | 40 | 40 | 1.44 | 0.91 |
| 実施例9 | 100 | 80 | 40 | 80 | 0.95 | 0.95 |
| 比較例13 | 100 | 20 | 40 | 40 | 0.26 | 0.91 |
| 比較例14 | 100 | 400 | 40 | 40 | 1.06 | 0.80 |
| 比較例15 | 100 | 80 | 5 | 40 | 0.38 | 0.63 |
| 比較例16 | 100 | 80 | 150 | 40 | 0.72 | 0.86 |
| 比較例17 | 100 | 80 | 40 | 10 | 0.68 | 0.71 |
| 比較例18 | 100 | 80 | 40 | 200 | 0.82 | 0.88 |

【0023】表1、表2、表3の結果から、本発明の電極組成物の実施例においては、比較例に比べ、良好な放電容量を示し、大電流放電時の電圧降下も小さく抑えられているのがわかる。また、実施例の正極膜の機械的強度に問題はなかったが、比較例2、4、8、10、14、16においては、正極膜の可とう性が著しく劣っていたため、電極組成物としては不適であった。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電極組成物は、イオン伝導性高分子に対して、ジスルフィド系化合物、導電性炭素粉末、ベンズイミダゾール誘導体、ベ

ンゾチアゾール誘導体、またはアクリジン誘導体を適用量配合したものである。これを使用した電池においては、電極の導電性が十分に高く、ジスルフィド系化合物の使用率を高くすることができるので、高いエネルギー容量を有し、ジスルフィド系化合物の酸化還元反応が十分に速い速度で進行するので、大電流特性に優れたものとなる。このように、本発明の電極組成物は、高いエネルギー密度をもち、大電流特性に優れるので、2次電池、コンデンサー、エレクトロクロミクスディスプレイなどの様々なデバイスへの応用が期待される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

10/40

301

G

// G02F 1/155

9/02

331

G